PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶:

A61K 7/50, 7/06

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/42935

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum: 20. November 1997 (20.11.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/02303

(22) Internationales Anmeldedatum:

6. Mai 1997 (06.05.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 19 645.0

15. Mai 1996 (15.05.96)

DE

(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: ANSMANN, Achim; Kirchberg 25, D-40699 Erkrath (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,

(81) Bestimmungsstaaten: JP, europäisches Patent (AT, BE, CH,

(54) Title: HAIR TREATMENT AGENTS

(54) Bezeichnung: HAARBEHANDLUNGSMITTEL

(57) Abstract

The invention relates to novel hair treatment agents, containing (a) 1 to 30 wt % of sugar surfactants; (b) 1 to 10 wt % silicon compounds fluid at room temperature; and (c) less than 2 wt % of a pearly-lustre wax, provided that water and the usual additives supplement the preparations to provide 100 wt %. The preparations are stable to prevent cloudiness and demonstrate an improved level of pearly lustre.

(57) Zusammenfassung

Es werden neue Haarbehandlungsmittel vorgeschlagen, enthaltend (a) 1 bis 30 Gew.-% Zuckertenside, (b) 1 bis 10 Gew.-% bei Raumtemperatur flüssige Siliconverbindungen und (c) weniger als 2 Gew.-% Perlglanzwachse, mit der Maßgabe, daß sich die Mittel mit Wasser und üblichen Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen. Die Zubereitungen sind stabil gegen Austrübungen und zeigen einen verbesserten, brillanten Perlglanz.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	Fl	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Prankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadachikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG		HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
	Bulgarien Benin	1E	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BJ	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BR		IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
BY	Belarus	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CA	Kanada	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
СН	Schweiz	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	N.	Korea	PL	Polen		
'СМ	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal	*	
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		•
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland		Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dānemark	LK	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland	LR	Circila	50			

Haarbehandlungsmittel

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Haarbehandlungsmitteln mit einem definierten Gehalt an Zuckertensiden, ausgewählten Siliconverbindungen und Perlglanzwachsen.

Stand der Technik

Seit Beginn der 60er Jahre haben Siliconverbindungen als Bestandteile kosmetischer Zubereitungen zunehmend an Bedeutung gewonnen, da sie das Haut- und Haargefühl dieser Mittel schon in kleinen Mengen verbessern, chemisch inert und mit praktisch allen kosmetischen Inhaltsstoffen kompatibel und schließlich aus dermatologischer Sicht unbedenklich sind. Zuckertenside vom Typ der Alkylglucoside oder Fettsäure-N-alkylglucamide stellen ebenfalls wegen ihrer ausgezeichneten anwendungstechnischen Eigenschaften in Kombination mit besonderer hautkosmetischer Verträglichkeit bevorzugte Tenside für die Herstellung beispielsweise von Haarshampoos und Handgeschirrspülmitteln dar, denen man aus ästhetischen Gründen häufig Stoffe zusetzt, die den Formulierungen infolge von Lichtstreuung an winzigen Kristallen einen Perlglanz verleiht. Eine Übersicht zu modernen perlglänzenden Formulierungen findet sich von A.Ansmann et al. in Parf.Kosm. 75, 578 (1994).

Perigianzkonzentrate, die acylierte Ethylenglycole zusammen mit Alkylglucosiden enthalten, sind beispielsweise aus den beiden Europäischen Patentschriften EP-B1 0376083 und EP-B1 0570398 (Henkel) sowie die Internationale Patentanmeldung WO 95/13863 (SEPPIC) bekannt.

Zusammensetzungen, die Alkyloligoglykoside, bei Raumtemperatur flüssige Silicone und Perlglanzwachse enthalten, beschreiben die beiden Europäischen Patentschriften EP-B1 0337354 und EP-B1 0398177 (Kao). So werden beispielsweise in der letztgenannten Schrift in den Beispielen 2 und 3 Shampoozusammensetzungen offenbart, die jeweils 20 Gew.-% Alkylglucosid, 3 Gew.-% flüssige Siloxane und 2 Gew.-% Perlglanzwachse, nämlich Ethylenglycoldistearat, enthalten. In der Praxis zeigt sich, daß Formulierung dieser Art nicht stabil sind, inhomogen werden und eindicken. Zwar wird die

Trübung durch den Gehalt an Perlglanzwachsen kaschiert, die Zubereitungen sind jedoch hinsichtlich ihres Erscheinungsbildes nicht brillant, sondern wirken stumpf, was vom Verbraucher oft mit Begriffen wie "verdorben" oder "überlagert" gleichgesetzt wird. Es ist sofort klar, daß ein solches Produkt, obschon von seinen Eigenschaften her einwandfrei, auf wenig Kaufinteresse stößt.

Aus dem Europäischen Patent EP-B1 0557399 (L'Oreal) sind ähnliche Zubereitungen bekannt, die neben Alkylglucosiden und Perlglanzwachsen ebenfalls Silicone enthalten, bei denen es sich jedoch nicht um bei Raumtemperatur feste, harzartige Stoffe handelt, die für die Herstellung beispielsweise von Haarshampoos höchstens eingeschränkt in Betracht kommen, da sie leicht zu einem Verkleben der Haare führen können. Kosmetische Zubereitungen mit kurzkettigen Alkylglucosiden und hydroxymodifizierten Polysiloxanen sind schließlich aus der Französischen Patentschrift FR-B 2542997 (L'Oreal) bekannt; diese Mittel enthalten jedoch keine Perlglanzwachse. Weiterhin sei auf die US-Patentschriften US 4,559,227 (Dow) sowie US 4,704,252 und US 4,741,855 (Procter & Gamble) verwiesen, die Perlglanzshampoos mit Siliconen offenbaren.

Demzufolge hat die Aufgabe der Erfindung darin bestanden, Haarbehandlungsmittel mit Perlglanzeffekt auf Basis der genannten Zuckertenside und flüssigen Siliconverbindungen zur Verfügung zu stellen, die ausreichend lagerstabil sind und einen brillanten, feinteiligen Perlglanz zeigen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Haarbehandlungsmittel, enthaltend

- (a) 1 bis 30 Gew.-% Zuckertenside,
- (b) 1 bis 10 Gew.-% bei Raumtemperatur flüssigen Siliconverbindungen und
- (c) weniger als 2 Gew.-% Periglanzwachse,

mit der Maßgabe, daß sich die Mittel mit Wasser und üblichen Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen

In umfangreichen Untersuchungen hat die Anmelderin gefunden, daß sich überraschenderweise Inhomogenitäten bei den Haarshampoos des Stands der Technik zuverlässig vermeiden lassen, wenn man den Gehalt an Periglanzwachsen in den Mitteln auf unter 2, vorzugsweise auf 0,1 bis 1,5 und insbesondere auf 0,5 bis 1,0 Gew.-% einstellt. Die resultierenden Zubereitungen sind auch bei Lagerung unter schwankenden Temperaturbedingungen lagerstabil, d.h. es finden keine Austrübungen statt, die Viskosität bleibt konstant und der Periglanz weist die gewünschte Brillanz und Feinteiligkeit auf.

Alkyi- und/oder Alkenyloiigoglykoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (I) folgen,

 $R^{1}O-[G]_{p}$ (I)

in der R¹ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1 0301298 und WO 90/03977 verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgerneinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylund/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R¹ kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C8-C10 (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C8-C18-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C12-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C9/11-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R¹ kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C12/14-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3, die in Mengen von 1 bis 30 und vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - eingesetzt werden.

Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide

Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen nichtionische Tenside dar, die der Formel (II) folgen,

in der R2CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R3 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften US 1,985,424, US 2,016,962 und US 2,703,798 sowie die Internationale Patentanmeldung WO 92/06984 verwiesen. Eine Übersicht zu diesem Thema von H.Kelkenberg findet sich in Tens.Surf.Deterg. 25, 8 (1988).

Vorzugsweise leiten sich die Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide von reduzierenden Zuckem mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Die bevorzugten Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen daher Fettsäure-N-alkylglucamide dar, wie sie durch die Formel (III) wiedergegeben werden:

Vorzugsweise werden als Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Glucamide der Formel (III) eingesetzt, in der R³ für eine Alkylgruppe steht und R²CO für den Acylrest der Capronsäure, Caprylsäure, Caprylsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure bzw. derer technischer Mischungen steht. Besonders bevorzugt sind Fettsäure-N-alkyl-glucamide der Formel (III), die durch reduktive Aminierung von Glucose mit Methylamin und anschließende Acylierung mit Laurinsäure oder C_{12/14}-Kokosfettsäure bzw. einem entsprechenden Derivat erhalten werden. Weiterhin können sich die Polyhydroxyalkylamide auch von Maltose und Palatinose ableiten. Vorzugsweise werden die Amide in Mengen von 1 bis 30 und insbesondere 5 bis 25 Gew.-% eingesetzt. Es sind auch Mischungen mit den vorgenannten Alkyl- und/oder Alkernyloligoglykosiden im

Gewichtsverhältnis 10:90 bis 90:10, vorzugsweise 25:75 bis 75:25 und insbesondere 40:60 bis 60:40 möglich.

Auch die Verwendung der Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide ist Gegenstand einer Vielzahl von Veröffentlichungen. Aus der Europäischen Patentanmeldung EP-A1 0285768 (Hüls) ist beispielsweise ihr Einsatz als Verdickungsmittel bekannt. In der Französischen Offenlegungsschrift FR-A 1580491 (Henkel) werden wäßrige Detergensgemische auf Basis von Sulfaten und/oder Sulfonaten, Niotensiden und gegebenenfalls Seifen beschrieben, die Fettsäure-N-alkylglucamide als Schaumregulatoren enthalten. Mischungen von kurz- und längerkettigen Glucamiden werden in der Deutschen Patentschrift DE-C1 44 00 632 (Henkel) beschrieben. In den Deutschen Offenlegungsschriften DE-A1 4336958 und DE-A1 4309567 (Henkel) wird ferner über den Einsatz von Glucamiden mit längeren Alkylresten als Pseudoceramide in Hautpflegemitteln sowie über Kombinationen von Glucamiden mit Proteinhydrolysaten und kationischen Tensiden in Haarpflegeprodukten berichtet.

Flüssige Siliconverbindungen

Die Siliconverbindungen, die im Sinne der Erfindung als Komponente (b) in Betracht kommen, sind bei Raumtemperatur, also im Bereich von 18 bis 25°C, flüssig und stellen vorzugsweise Dimethylpolysiloxane oder Methylphenylpolysiloxane dar. Eine Übersicht hierzu findet sich beispielsweise von K.Schnurrbusch in Seifen-Fette-Öle-Wachse 100, 173 (1974). Weitere geeignete Stoffe sind aminomodifizierte Silicone, beispielsweise vom Amodimethicone-Typ sowie offenkettige oder cyclische Siliconverbindungen, die gegebenenfalls durch Fettsäure-, Alkohol-, Polyether-, Epoxy-, Fluor- oder Alkylgruppen substituiert sind. Eine Übersicht zu den in Frage kommenden Stoffen findet sich in der EP-B1 0 398 177, deren Lehre zur Natur der Siliconverbindungen hiermit ausdrücklich eingeschlossen wird. Die Silicone können in Mengen von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - eingesetzt werden.

Periglanzwachse

Als Perlglanzwachse kommen vorzugsweise Acylierungsprodukte von Glycolen und deren Eigenkondensationsprodukten in Frage, die der Formel (IV) folgen,

R6

R4CO-(OCH2CH)nOCR5

(IV)

in der R⁴CO und R⁵CO unabhängig von einander für gesättigte oder ungesättigte Acylreste mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R⁶ für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und n für Zahlen von 1 bis 5 steht. Vorzugsweise kommen für diesen Zweck Acylierungsprodukte des Ethylenglycols mit Kokosfettsäure oder Stearinsäure, wie insbesondere Ethylenglycoldistearat in Betracht.

Eine weitere Gruppe von Perlglanzwachsen stellen Fettsäurepartialester dar, die der Formel (V) folgen,

in der R⁶CO für einen gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatornen und R⁷ für Wasserstoff oder einen Acylrest R⁶CO steht. Typische Beispiele sind Mono- und Diglyceride sowie deren technischen Gemische, die herstellungsbedingt noch geringe Anteile an Trifettsäureestern enthalten können. Gegenüber den acylierten Glycolen weisen sie den Vorteil auf, daß sie keine Ethylenoxideinheiten enthalten, was von verschiedenen Herstellern kosmetischer Zubereitungen bevorzugt wird. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden daher beispielsweise Mono/Diglyceridgemische eingesetzt, die sich von der Laurinsäure, der Kokosfettsäure, der Palmitinsäure, der Öl-säure und insbesondere der Stearinsäure ableiten.

Neben den oben genannten klassischen Perlglanzwachse können auch anorganische Perlglanzpigmente wie beispielsweise vom Typ der gecoateten Montmorillonite eingesetzt werden.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel können weitere, mit den anderen Inhaltsstoffen kompatible **Tenside** enthalten. Typische Beispiele sind Fettalkoholpolyglycolethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Ethercarbonsäuren, Alkylamidobetaine und/oder vorzugsweise pflanzliche Proteinfettsäurehydrolysate bzw. deren Kondensate mit Fettsäuren. Sie können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Ölkörper, Emulgatoren, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Wachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Kationpolymere, Siliconverbindungen, biogene Wirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, UV-Adsorber, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C_6 - C_{20} -Fettsäuren mit linearen C_6 - C_{20} -Fettalkoholen, Ester von verzweigten C_6 - C_{13} -Carbonsäuren mit linearen C_6 - C_{20} -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von

linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, Ester von C₆-C₂₂-Fett-alkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, Guerbetcarbonate, Dialkylether und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

Als **Emulgatoren** kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- (b1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (b2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (b3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (b4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (b5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (b6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (b7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (b8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{12/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose);
- (b9) Trialkylphosphate;
- (b10) Woliwachsalkohole;
- (b11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate:
- (b12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin sowie
- (b13) Polyalkylenglycoie.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/

oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäurernono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

C_{8/18}-Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung als oberflächenaktive Stoffe sind beispiels weise aus US 3,839,318, US 3,707,535, US 3,547,828, DE-OS 19 43 689, DE-OS 20 36 472 und DE-A1 30 01 064 sowie EP-A 0 077 167 bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N, Ndimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C8/18-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO3H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12/18}-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16

bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmonound diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingeengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere wie z.B. Luviquat® (BASF AG, Ludwigshafen/ FRG), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®L, Grünau GmbH), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere wie z.B. Amidomethicone oder Dow Corning, Dow Corning Co./US, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentrimamin (Cartaretine®, Sandoz/CH), Polyaminopolyamide wie z.B. beschrieben in der FR-A 22 52 840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Celanese/US, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Miranol/US.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methyl-phenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u.a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als Perlglanzwachse können insbesondere Mono- und Difettsäureester von Polyalkylenglycolen, Partialglyceride oder Ester von Fettalkoholen mit mehrwertigen Carbonsäuren bzw. Hydroxycarbonsäuren verwendet werden. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Als Antischuppenmittel können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikro-kristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw.

deren Salze und ähnliche Verbindungen. Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, Propylenglycol oder Glucose eingesetzt werden. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel – betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

Beispiele

1 bis 2 g Periglanzwachs wurden aufgeschmolzen, mit 15 g Zuckertensid, 5 g Siliconverbindung, den weiteren tensidischen Inhaltsstoffen versetzt und mit Wasser auf 100 g ergänzt. Nach Homogenisierung wurden die Shampooformulierungen 1 Woche bei 40°C gelagert. Die Viskosität der Produkte wurde nach der Brookfieldmethode (23°C, Spindel 5, 10 Upm) ermittelt, die Feinteiligkeit der Periglanzkristalle unter dem Mikroskop visuell auf einer Skala von 1 = sehr feine Kristalle bis 5 = grobe Kristalle beurteilt. Die Beurteilung des Periglanzes erfolgte ebenfalls auf einer Skala von 1 = brillant bis 5 = stumpf; die Trübung wurde visuell bestimmt und mit (+) = trüb oder (-) = trübungsfrei beurteilt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt (Prozentangaben als Gew.-%). Die Rezepturen R1 bis R5 sind erfindungsgemäß, die Rezepturen R6 bis R 10 dienen zum Vergleich.

Tabelle 1
Perigianzshampoos

Komponenten	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10
Kokosalkyloligoglucosid	15,0	15,0	15,0	15,0	-	15,0	15,0	15,0	15,0	-
Laurinsäure-N-methylglucamid	-	-	•	_	15,0	-	_	-	-	15,0
Kokosfettalkohol+2EO-sulfat-Na-Salz	10.0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Dimethylpolysiloxan	5,0	5,0	-	_	5,0	5,0	5,0	-	•	5,0
Amodimethicone	_	-	5,0	5,0			-	5,0	5,0	•
Cocoamidopropyl Betaine	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Esterquat*	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ethylenglycoldistearat	1,0	-	1,5	· <u>-</u>	_	2,0	-	2,0	-	-
Laurinsäuremonoglycerid		0,5		1,5	1,0		2,0		2,0	2,0
Wasser					ad	100				
Viskosität [mPas]	30	30	26	30	40	> 40	> 40	> 40	> 40	> 40
Feinteiligke i t	1	1	1	1	2	3	3	3	3	4
Perigianz	1	2	1	1	1	3	3	3	3	5
Trübung	-	-	-	-		+	+	+ _	+	+

^{*)} Dehyquart® F 75 (Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG)

Patentansprüche

- 1. Haarbehandlungsmittel, enthaltend
 - (a) 1 bis 30 Gew.-% Zuckertenside,
 - (b) 1 bis 10 Gew.-% bei Raumtemperatur flüssige Siliconverbindungen und
 - (c) weniger als 2 Gew.-% Perigianzwachse,

mit der Maßgabe, daß sich die Mittel mit Wasser und üblichen Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Zuckertenside Alkyl- und Alkenyloligoglykoside der Formel (I) enthalten,

$$R^{1}O_{-}[G]_{P}$$

in der R¹ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Zuckertenside Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide der Formel (II) enthalten,

in der R²CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R³ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

4. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie flüssige Siliconverbindungen enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Dimethylpolysiloxanen, Methylphenylpolysiloxanen sowie offenkettigen oder cyclischen Derivaten, die gegebenenfalls durch Amino-, Fettsäure-, Alkohol-, Polyether-, Epoxy-, Fluor- oder Alkylgruppen substituiert sind. 5. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Perlglanzwachse Acylierungsprodukte von Glycolen und deren Eigenkondensationsprodukten der Formel (IV) enthalten,

R6 | R4CO-(○CH₂CH)_nOCR⁵ (IV)

in der R⁴CO und R⁵CO unabhängig von einander für gesättigte oder ungesättigte Acylreste mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁶ für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und n für Zahlen von 1 bis 5 steht.

6. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Periglanzwachse Fettsäurepartialester der Formel (V) enthalten,

OR⁷
|
R⁶CO-OCH₂-CH-CH₂OH (V)

in der R⁶CO für einen gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und R⁷ für Wasserstoff oder einen Acylrest R⁶CO steht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal 1 Application No PCT/EP 97/02303

A. CLASSIFICATION IPC 6 A61K7	OF SUBJECT	MATTER
TPC 6 A61K/	/50	APTK/\AD

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	The second section of the sect
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim, No.
X	EP 0 531 650 A (GOLDWELL) 17 March 1993 see claims 1,6 see page 3, line 16-20 see page 4, line 1-6 see example 1	1,2,4,5
X	FR 2 702 145 A (L'OREAL) 9 September 1994 see claims 1,6-8,14 see page 9, line 21-30	1,2,4,5
X	EP 0 398 177 A (KAO) 22 November 1990 cited in the application see claims 1-3 see example 2	1,2,4,5
Х	DE 44 35 383 A (HENKEL) 9 November 1995 see claims 1-4 see page 6, line 44-64	1,3-6
	-/	

X Further documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in annex.
"Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or carnot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 September 1997	2 4. 09. 97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer Peeters, J

1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interns at Application No
PCT/EP 97/02303

Continuat	nunuation) DOCUM ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
tegory *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.				
	EP 0 643 961 A (L'OREAL) 22 March 1995 see claims 1,13 see example 1	1,2,4-6				
•						

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal | Application No PCT/EP 97/02303

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 531650 A	17-03-93	DE 4127731 C DE 9110351 U JP 5194156 A US 5409628 A	11-03-93 24-12-92 03-08-93 25-04-95
FR 2702145 A	09-09-94	AU 6850694 A DE 69402853 D DE 69402853 T EP 0701429 A ES 2100716 T WO 9427571 A JP 8510463 T	20-12-94 28-05-97 07-08-97 20-03-96 16-06-97 08-12-94 05-11-96
EP 398177 A	22-11-90	JP 2304016 A JP 7068115 B AT 126050 T DE 69021433 D DE 69021433 T ES 2078261 T HK 116596 A US 5035832 A	17-12-90 26-07-95 15-08-95 14-09-95 25-04-96 16-12-95 12-07-96 30-07-91
DE 4435383 A	09-11-95	WO 9610386 A EP 0784465 A	11-04-96 23-07-97
EP 643961 A	22-03-95	FR 2709953 A JP 7165525 A	24-03-95 27-06-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat es Aktenzeichen
PCT/EP 97/02303

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES 1PK 6 A61K7/50 A61K7/06 Nach der Internationalers Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestperuistoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) A61K IPK 6 Recherchierte aber nuchst zum Mindestprüßstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. 1,2,4,5 EP 0 531 650 A (GOLDWELL) 17.März 1993 X siehe Ansprüche 1,6 siehe Seite 3, Zeile 16-20 siehe Seite 4, Zeile 1-6 siehe Beispiel 1 FR 2 702 145 A (L'OREAL) 9. September 1994 1,2,4,5 X siehe Ansprüche 1,6-8,14 siehe Seite 9, Zeile 21-30 EP 0 398 177 A (KAO) 22.November 1990 1.2.4.5 X in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-3 siehe Beispiel 2 1,3-6 DE 44 35 383 A (HENKEL) 9.November 1995 X siehe Ansprüche 1-4 siehe Seite 6, Zeile 44-64 Siehe Anhang Patentiamilie Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden Veröffendlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweischaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffendlichungsdatum einer Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachrnann naheliegend ist anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie susgeführt) O' Veröffendichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, 'V' veroffentienung, sie Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht eine Benutzung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach Proffentiehung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 1 . 2 4. 69. 97 10.September 1997 Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europaisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL · 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Peeters, J

Fax (+31-70) 340-3016

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interns sies Aktenzeichen
PCT/EP 97/02303

(Fortsetzu Itegorie*	ng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teil	e Betr. Anspruch Nr.
	EP 0 643 961 A (L'OREAL) 22.März 1995 siehe Ansprüche 1,13 siehe Beispiel 1	1,2,4-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben ZLA Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internati es Aktenzeichen
PCT/EP 97/02303

Im Recherchenbericht ingeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 531650 A	17-03-93	DE 4127731 C DE 9110351 U JP 5194156 A US 5409628 A	11-03-93 24-12-92 03-08-93 25-04-95
FR 2702145 A	09-09-94	AU 6850694 A DE 69402853 D DE 69402853 T EP 0701429 A ES 2100716 T WO 9427571 A JP 8510463 T	20-12-94 28-05-97 07-08-97 20-03-96 16-06-97 08-12-94 05-11-96
EP 398177 A	22-11-90	JP 2304016 A JP 7068115 B AT 126050 T DE 69021433 D DE 69021433 T ES 2078261 T HK 116596 A US 5035832 A	17-12-90 26-07-95 15-08-95 14-09-95 25-04-96 16-12-95 12-07-96 30-07-91
DE 4435383 A	09-11-95	WO 9610386 A EP 0784465 A	11-04-96 23-07-97
EP 643961 A	22-03-95	FR 2709953 A JP 7165525 A	24-03-95 27-06-95